

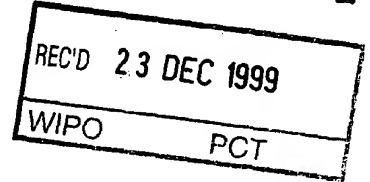
PCT/EP 99 / 09527

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/868211

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 99 / 9527  
4

## Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zur Filzfreiausrüstung“

am 18. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole D 06 M und C 08 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Oktober 1999

Der Präsident des Deutschen Patent- und Markenamts

Im Auftrag



Aktenzeichen: 198 58 734.1

**Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zur Filzfreiausrüstung**

Die Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle und ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung durch Behandlung der Wolle mit einem Plasma sowie darauffolgend eine Nachbehandlung mit verschiedenen Ausrüstungsmitteln.

In der textilverarbeitenden Industrie besteht ein besonderes Interesse an einer Verringerung der Verfilzungsneigung von Wolle, insbesondere von Rohwolle bzw. un-  
verarbeiteter Wolle. Üblicherweise wird die Verfilzung der Wolle durch Ausrüstung mit speziellen Hilfsmitteln herabgesetzt.

Isocyanate sind seit langem als Hilfsmittel zur Filzfreiausrüstung von Textilien bekannt und können, wie beispielsweise in DE-OS-19 04 802 beschrieben, in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, oder, wie in DE-OS-17 69 121 beschrieben, in wäßriger Dispersion unter Zusatz von Emulgatoren. Sowohl organische Lösungsmittel als auch gegebenenfalls abwasserbelastende Emulgatoren sind heute aus ökologischen und gewerbehygienischen Erwägungen nicht mehr zeitgemäß. Entwickelt wurden daher selbstdispersierende Isocyanate sowie Formulierungen, welche mit möglichst geringen Mengen an Lösungsmitteln oder Emulgatoren als Hilfs- und Zusatzmittel auskommen.

DE - OS - 17 94 221 beschreibt die Behandlung von Fasermaterialien mit Isocyanat-Präpolymeren, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten; diese Ausrüstung kann in Lösungsmitteln wie Perchlorethylen oder in wäßriger Emulsion unter Einsatz von Hilfsemulgatoren angewendet werden.

US-A-3,847,543 offenbart ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem in wäßriger Dispersion gleichzeitig aliphatische Isocyanate, OH-funktionelle Vernetzer und organometallische Katalysatoren anwesend sind. Obwohl dieses Ver-

fahren in wäßriger Phase abläuft, sind Hilfslösungsmittel und Emulgatoren erforderlich.

5 DE-OS- 26 57 513 beschreibt ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem Wollgarn mit einer wäßrigen Flotte behandelt wird, die ein Filzfreimittel enthält. Als Filzfreimittel werden reaktive Polyolefine, Umsetzungsprodukte aus Polyisocyanaten und Hydroxyverbindungen, Siliconpolymere, Aziridinverbindungen, Umsetzungsprodukte von Epoxiden mit Fettaminen und Dicarbonsäuren oder Polyamiden, Umsetzungsprodukte mit Thiosulfatendgruppen oder vorzugsweise Umsetzungsprodukte mit Mercaptoendgruppen verwendet.

10 WO 95/30045 beschreibt ein Verfahren, in dem spezielle Isocyanate zur Filzfreiausrüstung von Wolle benutzt werden. Hier kann lösungsmittelfrei und ohne Emulgator gearbeitet werden, denn die verwendeten Isocyanate sind wasserdispergierbar. Zunächst wird die Wolle einer Vorbehandlung durch oxidierende Agenzien unterzogen, gefolgt von einer Reduktionsbehandlung, bevor die wasserdispergierenden Isocyanate zum Einsatz kommen.

15 Im Stand der Technik wird ferner eine andere Methode zur Filzfreiausrüstung von Wolle beschrieben, bei der die Wolle mit einem Plasma behandelt wird. Aus der DE-OS-43 44 428 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem die Wolle zur Filzfreiausrüstung einer Kombination aus Plasma- oder Coronavorbehandlung und enzymatischer Nachbehandlung unterworfen wird. Hierbei wird die Wolle vor der Enzym-Behandlung mit einer Lösung, die Sulfid-Ionen enthält, sensibilisiert.

25 In der DE 196 16 776 C1 wird ferner ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle beschrieben, bei dem feuchtes Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 4 - 40 Gew.% vor der Weiterverarbeitung zu textilen Geweben oder Bahnen einer Niederdruck-Plasmabehandlung unterworfen wird. Bei einem Druck von  $10^{-2}$  - 10 mbar wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 600 sek einer Hochfrequenzentladung

30

einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungsdichte von 0.001 - 3 W/cm<sup>3</sup> ausgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen.

5 Aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 36 542.6 ist ferner ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle bekannt, bei dem die Wolle zunächst ebenfalls einem Niederdruckplasma ausgesetzt und anschließend mit wäßrigen Dispersionen selbstdispergierender Isocyanate nachbehandelt wird.

10 Alle vorgenannten Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle haben den gemeinsamen Nachteil, daß sich durch das Aufbringen der Mittel zur Filzfreiausrüstung die Griffeigenschaften der Wolle verschlechtern. Beobachtet wird häufig ein strohiger Griff der behandelten Wollmaterialien.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, Wolle zur Verfügung zu stellen, die zum einen eine Filzfreiausrüstung besitzt, d.h. nach der Weiterverarbeitung zu konfektionierter Ware in der Maschinenwäsche nicht oder nur in sehr geringem Maße verfilzt oder schrumpft, und zum anderen verbesserte Griffeigenschaften aufweist.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- 25
- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
  - b) gegebenenfalls mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
- b) gegebenenfalls mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
- 5 c) dann mit einem Weichmacher sowie
- d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

Die Plasmabehandlung der Wolle gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann entweder in Form einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei ver-  
10 ringertem Druck oder in Form einer Coronabehandlung erfolgen.

Bei der eingesetzten Wolle kann es sich um die unterschiedlichsten Wollmaterialien handeln, z.B. Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Woll-  
kammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe.  
15 Der Wassergehalt der Wolle beträgt dabei üblicherweise 4 bis 40 Gew.%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.% und insbesondere 8 bis 15 Gew.%.

Die Niedertemperatur-Plasmabehandlung ist ausführlich in der DE 196 16 776 C1  
20 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Die Wolle wird bei einem Druck von  $10^{-2}$  - 10 mbar über einen Zeitraum von 1 - 600 Sekunden einer Hochfrequenzentladung mit einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungs-  
dichte von 0.001 - 3 W/cm<sup>3</sup> unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht poly-  
merisierenden Gasen.

25 Die Durchführung erfolgt bevorzugt unter einem Druck von 0,1 - 1 mbar und über einen Zeitraum von 2 - 5 Minuten.

Das eigentliche Niedertemperatur-Plasma wird durch Einspeisung von elektro-  
30 magnetischer Strahlung im Frequenzbereich von 1 kHz - 3 GHz erzeugt. In einer bevorzugten Variante wird das Niedertemperatur-Plasma über eine Mikrowellenent-

ladung von 1 - 3 GHz erzeugt (Die Leistungsdichte an der Auskopplung beträgt insbesondere 0.1 - 15 W/cm<sup>2</sup>). Die elektromagnetische Strahlung kann hierbei kontinuierlich oder gepulst zugeführt werden. Bewährt hat sich insbesondere eine gepulste Hochfrequenzentladung mit einer Pulsfrequenz bis zu 10 kHz.

5

Im Fall der zusätzlichen Verwendung von nicht polymerisierenden Gasen als Plasmaprozeßgase werden diese mit einer Durchflußrate von bis zu 200 l/h in den Plasmabehandlungsraum eingelassen. Als nicht polymerisierende Gase sind insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, insbesondere Argon, Luft oder Mischungen dieser Gase geeignet.

10

Konstruktion und apparative Anordnungen eines Niedertemperatur-Plasma-Reaktors sind an sich bekannt. Vorzugsweise verwendet man einen elektrodenlos ausgeführten Reaktor mit einer Auskopplung für Mikrowellen. Die zu behandelnde Wolle wird bevorzugt unterhalb der Auskopplungseinheit plaziert. Der Abstand der Wolle zur Auskopplungseinheit beträgt bevorzugt 1 - 30 cm, insbesondere 2 - 10 cm. Nachdem man die zu behandelnde Wolle in den Reaktor eingebracht hat, wird dieser in geeigneter Weise mit Vakuumpumpen so evakuiert, daß der Druck während der Plasmabehandlung im Bereich von 10<sup>-2</sup> - 10 mbar, vorzugsweise von 0.1 - 1 mbar liegt. Bei kontinuierlichem Durchlaufbetrieb werden bevorzugt spezielle Vakuumschleusen angelegt, die eine strömungsfreie Ein- und Ausführung des Materials ermöglichen.

15

20

Alternativ zu dieser Ausführungsform der Niedertemperatur-Plasmabehandlung unter niedrigem Druck kann die Wolle auch einer Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar - 1.5 bar, bevorzugt bei Normaldruck, unterzogen werden. Die Coronabehandlung ist ausführlich in einer am gleichen Tag eingereichten deutschen Patentanmeldung beschrieben.

25

Bei der Coronabehandlung wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 60 Sekunden, bevorzugt 2-40 Sekunden und insbesondere 3-30 Sekunden, einer Hochfrequenzentladung mit einer Leistungsdichte von üblicherweise 0.01 - 5 Ws/cm<sup>2</sup>

30

unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen. Geeignete nicht polymerisierende Gase sind Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase oder Gemische davon.

5 Das eigentliche Plasma wird durch Anlegen einer Wechselspannung von 1-20 kV im Frequenzbereich zwischen 1kHz - 1 GHz, bevorzugt 1-100 kHz an Elektroden erzeugt, wobei ein oder beide Pole mit einem Isolator material versehen sind. Die Wechselspannung kann dabei entweder kontinuierlich oder mit Einzelpulsen bzw. mit Pulszügen und dazwischenliegenden Pausen zugeführt werden.

10 Konstruktion und apparative Anordnungen eines Corona-Reaktors sind an sich bekannt und beispielsweise in der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 197 31 562 beschrieben. Bevorzugt wird die Corona-Behandlung über elektrische Entladungen im Normaldruckbereich durchgeführt, indem die zu be-  
15 handelnde Wolle zunächst in ein geschlossenes, dichtes Behandlungsgehäuse eingeführt, dort mit dem Arbeitsgas, d.h. dem oben erwähnten nicht polymerisierenden Gas, beladen und anschließend in einem Spalt zwischen mindestens zwei Behandlungselektroden einer elektrischen Barriereentladung ausgesetzt wird. Der Abstand des Wollmaterials zu den Behandlungselektroden beträgt 0 - 15 mm, bevorzugt  
20 0.1 - 5 mm und insbesondere 0.3 - 2 mm. Die Behandlungselektroden sind bevorzugt als drehbare Walzen ausgebildet, von denen eine oder beide mit elektrisch festem dielektrischem Material beschichtet sind.

Die Durchführung der Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar  
25 bis 1.5 bar, bevorzugt bei Normaldruck, hat im Vergleich zur Niederdruck-Plasmabehandlung bei  $10^{-2}$  - 10 mbar den Vorteil, daß die apparative Anordnung sehr viel weniger aufwendig ist als bei der Niederdruck-Behandlung. Es sind keine Vakuumpumpen erforderlich, und es entfällt auch die Anbringung spezieller Vakuumschleusen.

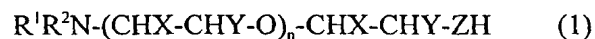
30

Die besondere Wirkung der Plasmabehandlung in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens könnte wie folgt erklärt werden. Die in der Faser vorhandene Flüssigkeit desorbiert während des Verfahrens als Wasserdampf/gas von der Faseroberfläche. Es kommt zur Ausbildung von energiereichen Elektronen, Ionen sowie hochangeregten neutralen Molekülen bzw. Radikalen, die auf die Oberfläche der Faser einwirken, wobei der von der Faser desorbierte Wasserdampf bewirkt, daß in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Faseroberfläche besonders reaktive Teilchen gebildet werden, die auf die Oberfläche einwirken.

Im Anschluß an die Plasmabehandlung der Wolle in Schritt a) wird eine Nachbehandlung mit verschiedenen Ausrüstungsmitteln durchgeführt. Der fakultative Schritt b) umfaßt die Behandlung der Wolle mit einer wäßrigen Dispersion von selbstdispergierenden Isocyanaten. Die einsetzbaren selbstdispergierenden Isocyanate sind Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 36 542.6. Sie haben einen Isocyanatgehalt von 1 - 25 Gew.%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g /mol), und sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von:

I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 mit

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1,



wobei

n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,

X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, daß einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muß,

5 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylreste bedeuten, wobei für den Fall, daß R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylrest ist, R<sup>2</sup> auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam auch einen  
10 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- Alkylrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

10 Z für O, S oder NH steht,

und gegebenenfalls

15 III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten,

und gegebenenfalls

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

20 Der Begriff "selbstdispersierend" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, daß die Isocyanate in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, in Wasser feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen von <500 nm ergeben (gemessen mittels Ultrazentrifuge).

25 Zur Herstellung der selbstdispersierenden Isocyanate sind folgende Verbindungen geeignet:

30 I) Nicht modifizierte (d.h. nicht zuvor mit OH-funktionellen Verbindungen umgesetzt), aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2. Bevorzugt werden dabei aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder

5 aromatische Polyisocyanate, welche Uretidion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisen und die in an sich bekannter Weise aus aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden können.

10 Als aliphatische bzw. cycloaliphatische Diisocyanate sind zum Beispiel 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4-Diisocyanato-dicyclohexylmethan oder beliebige Gemische der zuvor genannten Diisocyanate geeignet.

15 Als aromatische Diisocyanate sind beispielsweise Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und Diphenylmethandiisocyanat geeignet.

20 Bei den bevorzugten, Uretidion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.-% handelt es sich im wesentlichen um die trimeren Reaktionsprodukte von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan sowie die entsprechenden höheren Homologen.

25 Besonders bevorzugt werden weitgehend Uretidiongruppen-freien, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate des genannten mittleren NCO-Gehaltes eingesetzt. Sie können durch an sich bekannte katalytische Trimerisierung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan unter Isocyanurat-Bildung erhalten werden  
30 und weisen vorzugsweise eine mittlere NCO-Funktionalität von 3,2 - 4,2 auf. Bevorzugt sind auch die durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit

einem Unterschluß an Wasser oder in Gegenwart wasserabspaltender Reaktionspartner in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biurettgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.%.  
5

- II) Unter den Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1 sind die Polyalkylenoxidalkohole bevorzugt ( $Z = O$  in Formel 1). Aus den Polyalkylenoxidalkoholen können durch Umsetzung mit  $NH_3$  Polyalkylenoxidamine ( $Z = NH$  in Formel 1) und mit  $H_2S$  Polyalkylenoxidthiole ( $Z = S$  in Formel 1) erhalten werden.  
10

Die somit auch den Polyalkylenoxidaminen und -thiolen zugrundeliegenden Polyalkylenoxidalkohole enthalten im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül und sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich. Als Startermoleküle können Verbindungen der Formel  $R^1R^2NH$  eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich je nach Bedeutung von  $R^1$  und  $R^2$  um sekundäre Amine oder Säureamide. Gemäß der für Formel 1 genannten Definition von  $R^1$  und  $R^2$  kann für den Start der Alkoxylierungsreaktion auch Morpholin als heterocyclische Stickstoffverbindung eingesetzt werden. Zu identischen Verbindungen gelangt man ferner, wenn man als Startermoleküle für die Alkoxylierungsreaktion Verbindungen der Formel  $R^1R^2N-CHX-CHY-OH$  verwendet, wie z.B. 2-Morpholinoethanol. Desweiteren als Starter verwendbar sind auch Acylierungsprodukte von Ethanolamin, z.B. Acetyl-ethanolamin.  
15  
20  
25

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die einzeln oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder zusammen im Gemisch zur Alkoxylierung eingesetzt werden können. Den Polyalkylenoxidalkoholen liegen in diesem Fall entweder reine Polyethylenoxide oder gemischte Polyethylenoxide/propylen-  
30

oxide zugrunde. Besonders geeignet sind solche Polyalkylenoxidalkohole, die im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten und bei denen die Alkylenoxideinheiten bevorzugt zu mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

III) Bei den NCO-reaktiven Verbindungen, welche anionische, kationische und / oder potentielle anionische oder kationische Gruppen enthalten, handelt es sich üblicherweise um

- i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-43 19 571 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,
- ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-195 20 092 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,
- iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, wie sie ebenfalls in der DE-OS-195 20 092 beschrieben werden,
- iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die in an sich bekannter Weise durch Alkylierung oder Protonierung, wie in EP-A-0 582 166 beschrieben, aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind.

Selbstverständlich können auch beliebige Gemische solcher NCO-reaktiver Verbindungen, sofern chemisch sinnvoll, beispielsweise aus den Gruppen i) und iv) oder aus den Gruppen ii) und iv) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

5

IV) Bei den gegebenenfalls anwesenden Hilfs- und Zusatzstoffen handelt es sich beispielsweise um Netzmittel, Tenside, Schaumverhinderer oder Aufziehhilfsmittel. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können entweder inert oder aber reaktiv gegenüber den Isocyanatgruppen sein.

10

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, nicht modifizierten Polyisocyanate I können auch in Kombination mit externen, d.h. zusätzlichen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren verwendet werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190-208 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961) sowie in der US-A-3,428,532 und EP-A-0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt.

15

20

Falls zunächst Polyisocyanate I) mit Polyalkylenoxidalkoholen II) umgesetzt werden, so kann diese Umsetzung in an sich bekannter Weise, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von mindestens 2:1, im allgemeinen von 4:1 bis ca. 1000:1 erfolgen. Bei Einsatz von Polyethylenoxidalkoholen werden hierbei Polyethylenoxid-modifizierte Polyisocyanate erhalten, die eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 vorzugsweise von 2,0 - 4,0, einen Gehalt an aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 - 21,5 Gew.-% und einen Gehalt an innerhalb von Polyethylenoxidketten angeordneten Ethylenoxideinheiten, gerechnet als  $C_2H_4O$  mit einem Molekulargewicht von 44 g/mol, von 2 - 20 Gew.-% besitzen, wobei die Polyethylenoxidketten im statistischen Mittel 3 - 70 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

25

30

Die Ausgangskomponenten I), II) und gegebenenfalls III) können in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluß von Feuchtigkeit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, umgesetzt werden. Mit steigender Menge an Komponente II) wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht. Wenn die Viskosität über 100 m Pas ansteigt, so ist es sinnvoll, in Gegenwart eines Lösungsmittels zu arbeiten, das vorzugsweise mit Wasser mischbar, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkyletheracetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 - 1000 ppm, bezogen auf die Komponenten I), II) und gegebenenfalls III), kann die Umsetzung der Komponenten beschleunigt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich von 10 - 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 80°C durchgeführt. Der Verlauf der Umsetzung wird dabei unter Bestimmung des NCO-Gehaltes durch Titration oder durch Aufnahme von IR-Spektren und Auswertung der NCO-Bande bei 2260-2275 cm<sup>-1</sup> verfolgt. Die Umsetzung ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie im Fall des vollständigen Umsatzes erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden selbstdispersierenden Isocyanate.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsmäßig in Schritt b) einzusetzenden selbstdispersierenden Isocyanate herzustellen durch Mischen von

- 1) nicht modifizierten Polyisocyanaten I),
- 2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit NCO-reaktiven Verbindungen III) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis

der NCO-reaktiven Gruppen der Verbindungen III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 – 1000) beträgt, und

- 5 3) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen II) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Komponente II) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 – 1000) beträgt.

10 Bei dieser Herstellungsvariante sind die Anzahl der NCO-reaktiven Äquivalente, der Polyalkylenoxidgehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen der obigen drei Komponenten vom Fachmann so einzustellen, daß das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispersierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten.

- 15 Die selbstdispersierbaren Isocyanate sind technisch gut handhabbar und viele Monate unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil.

20 Die selbstdispersierbaren Isocyanate werden in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Aufgrund ihrer Selbstdispersierbarkeit sind diese Isocyanate bei Temperaturen bis 100°C in Wasser ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht zu emulgieren. Die Isocyanat-Konzentration in der Emulsion kann dabei bis zu 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einer Isocyanat-Konzentration von bis zu 50 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls noch weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Mischaggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip oder Hochdruckemulgiermaschinen). In der Regel reicht ein statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine Verarbeitungszeit von bis zu 24 Stunden, die von der Struktur der eingesetzten selbstdispersierbaren Isocyanate, insbesondere von deren

25

30 Gehalt an basischen N-Atomen abhängt.

Die Behandlung der Wolle mit der wäßrigen Dispersion der selbstdispersierenden Isocyanate in Schritt b) erfolgt nach üblichen Verfahren des Standes der Technik. Geeignet ist beispielsweise eine diskontinuierliche Arbeitsweise im Ausziehverfahren oder eine kontinuierliche Arbeitsweise durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation gegebenenfalls unter Verwendung von Färbeapparaten, Rührwerken etc. zur Bewegung der Behandlungsflotte. Das Flottenverhältnis ist in weiten Grenzen wählbar und kann im Bereich von 1: (5 – 20), bevorzugt von 1: (5 – 10), liegen.

10 In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die folgenden Substanzklassen als Weichmacher einsetzbar: Fettsäureamide, Esterquats, quartäre Fettsäureamide, Betaine, Fettsäuresarkoside, Aminosilicone, Polyethylenwachse-mulsionen, Siliconemulsionen.

15 In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Wollmaterial gegebenenfalls mit Schiebefestmitteln behandelt. Bevorzugt umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren alle drei Nachbehandlungsschritte b), c) und d). Bei den Schiebefestmitteln handelt es sich um Appreturen, die bewirken, daß in Geweben und Gewirken, die später aus der Wolle hergestellt werden, ein Verschieben von Schuß- und Kettfäden gegeneinander verhindert wird. Prinzipiell unterscheidet man bei den Schiebefestmitteln solche, die eine Verrauhung der Faseroberfläche bewirken, und solche, die die Faseroberfläche abstumpfen und die Fäden verkleben können.

20 Als Schiebefestmittel zur Verrauhung der Faseroberfläche sind insbesondere Kieselsäuresole geeignet. Hierbei handelt es sich um wäßrige Lösungen von annähernd kugelförmigen, kolloidal ungelösten Polykieselsäure-Molekülen mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von üblicherweise 30 - 60 %. Solche Kieselsäuresole lassen sich jahrelang unverändert lagern. Je nach Teilchengröße der Partikel ist Kieselsäuresol milchig trüb bis farblos klar. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt in der Regel 5 - 150 nm. Die prinzipielle Herstellung erfolgt durch Behandeln wäßriger Alkalisilicat-Lösungen (Wasserglas) mit Ionenaustauschern und Stabilisierung durch wenig

Alkali. Die Kieselsäuresole sind in verschiedenen Einstellungen (anionaktiv, kationaktiv sowie nichtionogen) kommerziell erhältlich.

Bei den Schiebefestmitteln, die die Faseroberfläche abstumpfen und die Fäden verkleben, handelt es sich vorwiegend um Kunststoffdispersionen und Naturharze. Geeignet sind beispielsweise Kunststoffdispersionen auf einer Polyvinyl-, Polyacryl-, Polymethacryl-, Polystyrol- oder Polybutadien-Basis. Besonders geeignet sind Polyvinylalkohole, Polyacrylate sowie geblockte Isocyanatharze und hydrophilierte Isocyanatharze.

10

Das Aufbringen der Weichmacher in Schritt c) und der Schiebefestmittel in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt entweder diskontinuierlich im Ausziehverfahren oder kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation.

15

Das Isocyanat b) wird mit 0.1-5 Gew.%, bevorzugt mit 0.5 - 2.5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte eingesetzt. Der Weichmacher c) wird mit 1-4 Gew.%, bevorzugt mit 2-4 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte verwendet. Das Schiebefestmittel wird in einer Menge von 0.1-2 Gew.%, bevorzugt von 0.2-0.5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte, eingesetzt.

20

Die Reihenfolge der Nachbehandlungen b), c) und d) des gemäß Schritt a) vorbehandelten Wollmaterials kann auch dahingehend variiert werden, daß die Nachbehandlungen b) und c) zusammen vorgenommen werden und anschließend die Nachbehandlung mit dem Schiebefestmittel gemäß d) ausgeführt wird. Es ist auch möglich, zunächst die Nachbehandlung gemäß c), danach gemäß b) und abschließend gemäß d) durchzuführen.

25

30

Sofern als Schiebefestmittel d) ein anionisches oder kationisches Kieselol eingesetzt wird, werden die Nachbehandlungsschritte bevorzugt in der Reihenfolge b), c), d) oder c), b), d) durchgeführt.

**Patentansprüche**

1. Filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- 5
- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
  - b) gegebenenfalls mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

10

2. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Wolle um Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe handelt.

15

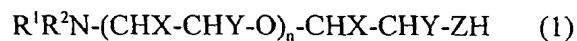
3. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) verwendeten selbstdispergierenden Isocyanate einen Isocyanatgehalt von 1 - 25 Gew.%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol) besitzen und erhältlich sind durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

20

I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 mit

25

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1,



wobei

30

n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,

X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, daß einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muß,

5

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylreste bedeuten, wobei für den Fall, daß R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylrest ist, R<sup>2</sup> auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam auch einen -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Alkylrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

10

15

Z für O, S oder NH steht,

und gegebenenfalls

20

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten,

und gegebenenfalls

25

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

4. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polyisocyanate I) nicht modifizierte, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Isocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1.8-4.2 sind.

30

5. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenoxidalkohole, -amine und/oder -thiole gemäß Formel 1 im statistischen Mittel 6–60 und bevorzugt 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

5

6. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Polyethylenoxid/propylenoxidalkohole, -amine und/oder thiole handelt, die bevorzugt einen Anteil von mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-% an Ethylenoxideinheiten, bezogen auf die Summe aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten, aufweisen.

10

7. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-reaktiven Verbindungen III)

15

- i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen,
- ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen,
- iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, oder
- iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die durch Alkylierung oder Protonierung aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind,

20

25

darstellen.

8. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt c) als Weichmacher Fettsäureamide, Esterquats, quartäre Fettsäureamide, Betaine, Fettsäuresarkoside, Amino-

30

silicone, Polyethylenwachseemulsionen oder Siliconemulsionen verwendet werden.

- 5 9. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt d) als Schiebefestmittel anionische oder kationische Kieselsole, geblockte Isocyanatharze, hydrophilierte Isocyanatharze, Polyacrylate oder Polyvinylalkohole verwendet werden.

- 10 10. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle

- 15 a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,  
b) gegebenenfalls mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,  
c) dann mit einem Weichmacher sowie  
d) abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

- 20 11. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung b) des gemäß Schritt a) vorbehandelten Wollmaterials entweder diskontinuierlich im Auszugverfahren oder kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation erfolgt.

- 25 12. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlungen b) und c) zusammen vorgenommen werden und anschließend die Nachbehandlung d) vorgenommen wird.

**Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zur Filzfreiausrüstung**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Es wird filzfrei ausgerüstete Wolle bereitgestellt, die in einem ersten Schritt a) einem Plasma ausgesetzt wird, dann gegebenenfalls in Schritt b) mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird, anschließend in Schritt c) mit einem Weichmacher sowie in Schritt d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird. Die so behandelte Wolle besitzt nicht nur eine exzellente Filzfreiausrüstung, sondern auch sehr gute Griff Eigenschaften.